

特開平9-26673

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int. Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
	G03G 9/087		G03G 9/08	381
	9/09			361
	9/08			368

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全11頁)

(21)出願番号	特願平6-36396	(71)出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22)出願日	平成6年(1994)2月10日	(72)発明者	山室 隆 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平5-299145	(72)発明者	市村 正則 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内
(32)優先日	平5(1993)11月5日	(72)発明者	武 道男 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真用カラー現像剤およびそのためのカラートナーの製造方法

(57)【要約】

【目的】各色カラートナーの帶電量の色間差が低減され、転写性、クリーニング性および帶電維持性の良好な多色画像を形成するための電子写真用カラー現像剤、およびそのために用いるカラートナーの製造方法を提供する。

【構成】電子写真用カラー現像剤は、少なくとも結着樹脂と有機顔料を含む複数色のカラートナーによるものであって、各色カラートナーが、平均長径0.15μm以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ導電粉または導電制御剤を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を、該樹脂で置換し、得られた導電粉または導電制御剤と有機顔料結晶とが分散した着色樹脂組成物を結着樹脂と溶融混練し、粉碎することによって製造されたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも結着樹脂と有機顔料を含む複数色のカラートナーによる電子写真用カラー現像剤において、各色カラートナーが、平均長径0.15μm以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキに、あらかじめ導電粉を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた導電粉および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を結着樹脂と溶融混練し、粉碎することによって得られたものであることを特徴とする多色画像を形成するための電子写真用カラー現像剤。

【請求項2】少なくとも結着樹脂と有機顔料を含む複数色のカラートナーによる電子写真用カラー現像剤において、各色カラートナーが、平均長径0.15μm以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキに、あらかじめ導電制御剤を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた導電制御剤および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を結着樹脂と溶融混練し、粉碎することによって得られたものであることを特徴とする多色画像を形成するための電子写真用カラー現像剤。

【請求項3】平均長径0.15μm以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ導電粉を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた導電粉および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎することを特徴とする電子写真法により多色画像を形成するためのカラートナーの製造方法。

【請求項4】平均長径0.15μm以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ導電制御剤を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた導電制御剤および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎することを特徴とする電子写真法により多色画像を形成するためのカラートナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複数の現像剤を用いて多色画像を形成するための電子写真用カラー現像剤およびそれに使用するためのカラートナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、マゼンタ、イエローおよびシアンの3色でフルカラーを表示する現像剤や、黒と赤、青あるいは緑等の2色のソリッド色を表示する現像剤において、発色性や色再現性を考慮して、それぞれのトナーには主に色調を優先して着色剤の種類と量が決定されている。しかしながら、各着色剤は、発色のためにπ電子を

有する共役二重結合や、電子供与性基、電子吸引性基等を有しており、正や負に積極的に帯電するものが殆どである。それゆえ、各色カラートナーの帯電性を揃えて所望の帯電量になるようにするために、各色カラートナー中に帯電制御剤を添加することが行われている。さらにもまた、顔料を微細化することにより、トナーの透明性、着色力、彩度等が改善されることも知られている。例えば、特開平4-242752号公報に開示され、また、特願平4-358781号明細書、特願平4-3006

10 74号明細書等にも記載されているように、有機顔料を含有する水性スラリー中の水分をフィルターで除去し、水分が50~80%のウエットケーキとしてから、結着樹脂と混練、分散し、樹脂分散顔料を調製した後、さらに結着樹脂と混練、粉碎、分級してトナーを製造する、いわゆるフラッシング法が知られており、この場合、乾燥顔料を使用する場合よりも微細化された顔料の分散したトナーが得られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記フラッシング法のみでは満足できるカラーコピーが得られないため、トナー最外層に付着し、帯電に強い影響を与える外添剤を使用し、その種類とその量を制御することによって、各色カラートナーの帯電性を調整することが一般的に行われている。ところが、これらのカラートナーを用いた3色カラー現像剤を、同一の現像システム、転写システム、クリーニングシステム、定着システムによってフルカラーコピー化する場合、帯電量は同一に調整されるが、それ以外の特性に差が生じ、例えば、外添剤の種類と配合量の違いによる粉体特性の相違、感光体との鏡像力による付着力の違い等が発生し、全色が同一の挙動をとらないというトラブルが発生する。すなわち、転写不良、クリーニング不良等が発生しやすくなる。そこで、特開平5-90567号公報にみられる様に、キャリヤの種類を変えることにより帯電性を調整する方法が提案されているが、この場合、キャリヤの品種が増える欠点があり、また、初期帯電性を同等にすることは可能であるが長時間使用した時の劣化挙動がキャリヤの種類によって異なり、最後まで各色カラートナーの帯電性を同一にすることが困難であるという問題が生じている。

【0004】したがって、本発明は上記のような種々の問題点を解決することを目的とするものである。すなわち、本発明の目的は、各色カラートナーの帯電量の色間差が低減され、転写性、クリーニング性および帯電維持性の良好な多色画像を形成するための電子写真用カラー現像剤を提供することにある。本発明の他の目的は、そのような電子写真用カラー現像剤に使用するためのカラートナーの製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述した

外添剤の種類や量が色毎に異なる不具合を改善するために、鋭意研究を重ねた結果、導電粉または導電制御剤を分散させた樹脂を用いてフラッシング法によりカラートナーを製造することによって、外添剤組成を大きく変えることなく、また、キャリヤの種類も変えることなく、各色カラートナーの導電性を調整することができ、転写不良、クリーニング不良、導電維持性不良等を防止できる電子写真用カラー現像剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の電子写真用カラー現像剤の第1のものは、少なくとも結着樹脂と有機顔料を含有する複数色のカラートナーよりなるものであって、各色カラートナーが、平均長径0.15μm以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ導電粉を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた導電粉および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎することによって得られたものであることを特徴とする。本発明の電子写真用カラー現像剤の第2のものは、少なくとも結着樹脂と有機顔料を含有する複数色のカラートナーよりなるものであって、各色カラートナーが、平均長径0.15μm以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ導電制御剤を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた導電制御剤および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎することによって得られたものであることを特徴とする。本発明の上記第1の電子写真用カラー現像剤に用いるカラートナーの製造方法は、平均長径0.15μm以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ導電粉を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた導電粉および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎することを特徴とする。本発明の上記第2の電子写真用カラー現像剤に用いるカラートナーの製造方法は、平均長径0.15μm以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ導電制御剤を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた導電制御剤および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎することを特徴とする。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、カラートナーを構成する結着樹脂としては、例えば、ステレンおよびビニルトルエン、α-メチルステレン、クロロステレン、アミノステレン等のステレン類の単独重合体または他の単量体との共重合体、メタクリル酸およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレー

ト、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類の単独重合体または共重合体、アクリル酸およびメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル類の単独重合体または共重合体、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独重合体または共重合体、エチレン、プロピレン等のオレフィン類の単独重合体または共重合体等があげられ、さらにポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン等を単独または他の樹脂と混合した形で使用することができる。これらの結着樹脂の中でもポリエステル樹脂が好ましく使用できる。ポリエステル樹脂は、多価アルコールと多塩基性カルボン酸またはその反応性酸誘導体との反応によって製造することができる。

【0007】ポリエステル樹脂を構成する多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオベンチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等のジオール類、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA・アルキレンオキサイド付加化合物、その他の2価アルコール等が挙げられる。また、多塩基性カルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アルキルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、その他の2塩基性カルボン酸、或いはこれらの酸無水物、アルキルエステル、酸ハライド等の反応性酸誘導体等が挙げられる。

【0008】これらのカルボン酸に加えて、ポリマーをテトラヒドロフラン不溶分が生じない程度に非線状化する目的で、3価以上の多価アルコールおよび/または3価以上の多塩基性カルボン酸を加えてもよい。3価以上の多価アルコールとしては、例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトラオール、1,4-ソルビタン、ベンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ベンタントリオール、グリセリン、2-メチルブロバントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリメチロールベンゼン等を挙げることができる。3価以上の多塩基性カルボン酸としては、例えば、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸等を挙げることができる。

【0009】これらのポリエステル樹脂の中でも、芳香

族多価カルボン酸とビスフェノールAとを主単量体成分とする重縮合物、例えば、テレフタル酸-ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物-シクロヘキサンジメタノールからなる線状ポリエステルであって、軟化点90~150℃、ガラス転移点50~70℃、数平均分子量2,000~6,000、重均分子量8,000~150,000、酸価5~30、水酸基価25~45を示すものが特に好ましく用いられる。

【0010】また、カラートナーを構成する有機顔料としては、例えば、C.I.ビグメント・レッド48:1、C.I.ビグメント・レッド122、C.I.ビグメント・レッド57:1、C.I.ビグメント・イエロー-97、C.I.ビグメント・イエロー-12、C.I.ビグメント・イエロー-17、C.I.ビグメント・ブルー-15:1、C.I.ビグメント・ブルー-15:3等の顔料を代表的なものとして挙げることができる。有機顔料の含有量は、結着樹脂100重量部に対して2~8重量部の範囲にあることが好ましい。着色剤の含有量が2重量部よりも少なくなると着色力が弱くなり、8重量部よりも多くなるとカラートナーの透明性が悪化する。特に3~5.5重量部の範囲においては、カラートナーのハーフトーン部の粒状性(画像)を著しく改善することができる。

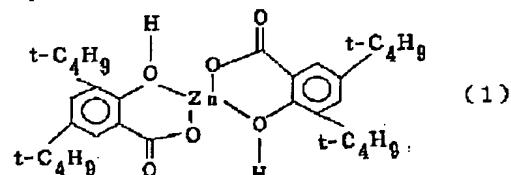
【0011】本発明において、カラートナーを製造する際に使用する導電粉としては、比抵抗が10³~10⁴Ω·cmで平均粒径0.01~0.2μmの導電性もしくは半導電性の材料が好ましい。具体的には、酸化錫(SnO₂)、酸化チタン(TiO₂)、酸化インジウム等の微粉末のように、外観は白色もしくは黄白色で発色性、透明性および着色力に影響を与えないものが好ましく使用できる。導電粉の添加量は、樹脂100重量部に対し0.1~5重量部の範囲で内添するのが好ましい。導電粉の添加量が5重量部よりも多くなると、カラートナーの発色性、透明性および着色力が悪化すると同時に、現像器内部でのカラートナーに対するストレス(混合、攪拌等による摺擦)により、導電粉が結着樹脂から遊離(脱離)して、帯電維持性、およびクリーニング性の点で問題を引き起こす。

【0012】本発明の第1の電子写真用カラー現像剤においては、各色カラートナーの中に、帯電レベルを改善するために、サリチル酸金属塩、含金属アゾ化合物、ニグロシンや四級アンモニウム塩等の無色の帯電制御剤や低分子量ポリプロピレンや低分子量ポリエチレン、ワックス等のオフセット防止剤等の公知の他の成分を添加することができる。

【0013】本発明において、カラートナーを製造する際に使用する帯電制御剤としては、サリチル酸金属塩や第4級アンモニウム塩等の白色または無色の帯電制御剤が使用できるが、負帯電制御剤としては、下記式(1)で示されるオキシカルボン酸錯体構造を有する白色の材

料を代表的なものとして挙げることができる。

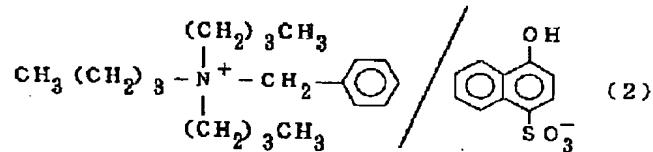
【化1】



【0014】また、正帯電制御剤としては、下記式

10 (2)で示される第4級アンモニウム塩構造を有する白色の材料を代表的なものとして挙げることができる。

【化2】



帯電制御剤の添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.1~5重量部の範囲で内添するのが好ましい。そして帯電制御剤の量が5重量部よりも多いと発色性、透明性および着色力が悪化すると同時に現像器内部でのトナーに対するストレス(混合、攪拌等による摺擦)により、帯電制御剤が結着樹脂から遊離(脱離)して、帯電維持性およびクリーニング性の点で問題を引き起こす。

【0015】本発明の電子写真用カラー現像剤に用いる各色カラートナーは、導電粉または帯電制御剤が分散された樹脂を用いて、いわゆるフラッシング法と称される方法を利用することによって製造される。すなわち、まず、平均長径0.15μm以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製する。他方、あらかじめ樹脂と導電粉または帯電制御剤を混合して予備分散処理を行い、導電粉または帯電制御剤が分散した樹脂を調製しておく。予備分散処理は、例えば加圧ニーダーを用いて行うことができる。この場合、樹脂としては、上記した結着樹脂が使用されるが、各色カラートナーにおける結着樹脂と同一または同系統のものであることが好ましい。なお、本発明のカラー現像剤において、カラートナーにおける導電粉の導電度、粒径および添加量はまったく任意であって、各色カラートナーごとに異なっていても構わない。

【0016】次に、得られた導電粉または帯電制御剤が分散した樹脂を、上記水性スラリーまたはウエットケーキに添加、混合し、水性スラリーまたはウエットケーキ中の水を添加した樹脂で置換して、導電粉または帯電制御剤と有機顔料結晶とが分散した着色樹脂組成物を作製する。混合処理は、例えば加圧ニーダーを用いて行うことができる。この場合において、着色樹脂組成物中の有機顔料の含有量は、1.0~6.0重量%の範囲であるのが好ましい。得られた着色樹脂組成物を結着樹脂と溶融混練し、粉碎し、分級することにより、導電粉または帯電

制御剤を色材結晶近傍に密に分散させたカラートナーを作製することができる。

【0017】上記のようにして作製された本発明のカラートナーには、外添剤として外部に微粉末を添加してもよい。外部添加される微粉末としては、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 ZrO_2 、 $CaO \cdot SiO_2$ 、 K_2O (TiO_2)_n、 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 CaC_2O_4 、 $MgCO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 、 MoS_2 、炭化ケイ素、空化ホウ素、カーボンブラック、グラファイト、フッ化黒鉛等の無機微粉末、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン等のポリマー微粉末等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して用いることができる。また、上記微粉末の粒子径は0.1 μm 以下のものが好ましい。また、使用する外添剤の組成は、各色カラートナーの間でほぼ同一となることが望ましい。

【0018】上記カラートナーを用いた本発明の電子写真用カラー現像剤は、キャリヤと混合して二成分現像剤として使用することができる。キャリヤとしては、磁性粉と結着樹脂を混合してなる樹脂キャリヤでもよく、鉄粉やスチールショットによるノンコートキャリヤでも、コア（鉄粉やスチールショット、フェライト粉等）に樹脂コートをするキャリヤでもよい。また、上記カラートナーは、キャリヤを使用しない一成分現像剤として用いても構わない。

【0019】

【作用】本発明の電子写真用カラー現像剤の作用について、例えば、それをキャリヤと併用して複数の二成分現像剤を調製し、それらの二成分現像剤を用いて多色画像を形成する場合に関して説明する。従来のカラートナーを用いたカラー現像剤は、前記したように、現像器内部機構による混合、搅拌によってプラスまたはマイナスに帯電されるが、その際使用するカラートナーの帯電性を調整するためには、発色性や色再現性を考慮して、それ

1) SnO_2 予備混練樹脂の調製

ポリエステル樹脂 (a)

(ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物-テレフタル酸：

$T_g : 65^\circ C$ 、 $M_n : 3,500$ 、 $M_w : 10,000$)

SnO_2 ：微粉

(外観：黄白色、粉末比抵抗： $5 \times 10^7 \Omega \cdot cm$ 、

pH値：4.8、平均粒径：0.2 μm)

上記成分を混合し、加圧加熱ニーダー中で100℃で1

0分間混合して前処理を行い、 SnO_2 ：予備混練樹脂

2) 予備分散マゼンタ色材の調製

SnO_2 ：予備混練樹脂 (b)

C. I. ピグメント・レッド57:1のウエット

ケーキ (顔料の平均長径：0.05 μm)

90部

10部

(b)を得た。

70部

30部

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で100℃で30分間色材予備分散処理を行い、予備分散マゼンタ色材 (c) を

ぞのカラートナーについて、主に色調を優先して着色剤の種類と量が決定されている。しかしながら、各着色剤は、発色のためにπ電子を有する共役二重結合や、電子供与性基、電子吸引性基等を有しており、帯電性について各色カラートナー間に差を発生し易くなっている。

【0020】これに対して、本発明の電子写真カラー現像剤におけるカラートナーの場合は、有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、フラッシング手法を用いて、加圧ニーダー等によって導電粉または帯電制御剤を添加混合して予備分散処理した樹脂を水性スラリーまたはウエットケーキに添加し、水性スラリーまたはウエットケーキ中の水を上記添加した樹脂で置き換え、得られる着色樹脂組成物を、結着樹脂と更に溶融混練、粉碎、分級し、トナー化することによって得られたものであるから、導電粉または帯電制御剤が有機顔料結晶近傍に密に分散した状態になる。したがって、導電粉により、粉碎後のトナー粒子表面での有機顔料結晶には、結着樹脂-キャリヤ間の導電バスが形成され、有機顔料結晶自体の帯電能力が低下する。或いは帯電制御剤が、粉碎後のトナー粒子の帯電性に対して、有機顔料結晶自体の寄与に比べて大きく作用する。さらにもまた、本発明におけるカラートナーでは、フラッシング法により有機顔料結晶が一次分散化されるので、着色力が増強され、その結果有機顔料の使用量を減少させることができる。さらに結晶サイズが小粒径化されているので、トナー粒子表面での色材結晶の露出量が著しく減少し、カラートナーの帯電特性に対する有機顔料の影響を減らすことができる。したがって、各色カラートナー間の帯電性の相違は長期にわたって極めて小さい状態で維持され、もしくは全く発生しなくなる。

【0021】

【実施例】次に、実施例および比較例をもって本発明を具体的に説明する。なお、下記の「部」は重量部を意味する。

実施例1

A. マゼンタ現像剤の製造

得た。 (フラッシング処理工程)

3) マゼンタトナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

83. 3 部

予備分散マゼンタ色材 (c)

16. 7 部

上記成分をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力分級で分級して、平均粒径 9 μm のトナー粒子を得た。一方、平均粒径 15 nm の結晶質チタニア 100 部にオルトカブリン酸メチル 10 部を加えてメタノール中で 30 分間攪拌し、濾過、乾燥した後、ビンミルで解碎して、第 1 の外添剤を得た。また、平均粒径 40 nm の乾式シリカにヘキサメチルジシラザン 15 部を加えて処理して、第 2 の外添剤を得た。

【 0022 】 上記トナー粒子 100 部に第 1 の外添剤 0.8 部および第 2 の外添剤 0.8 部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合してマゼンタトナーを調製した。粒径 80 μm の Cu-Zn フェライト 100 部に γ -アミノプロピルトリエトキシシラン 0.1 部のメタノール溶液を添加し、ニーダーで混合した後、メタノールを蒸発

1) 予備分散イエロー色材の調製

SnO: 予備混練樹脂 (b)

70 部

C. I. ピグメント・イエロー 17 のウエット

30 部

ケーキ (風料の平均長径 : 0.10 μm)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 100 °C で 30 分間色材予備分散処理を行い、予備分散イエロー色材 (d) を

2) イエロートナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

83. 3 部

予備分散イエロー色材 (d)

16. 7 部

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてイエロートナーを調製した。

3) 現像剤の調製

1) 予備分散シアン色材の調製

SnO: 予備混練樹脂 (b)

70 部

C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3 のウエット

30 部

ケーキ (風料の平均長径 : 0.11 μm)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 100 °C で 30 分間色材予備分散処理を行い、予備分散シアン色材 (e) を得

2) シアントナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

83. 3 部

予備分散シアン色材 (e)

16. 7 部

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてシアントナーを調製した。

3) 現像剤の調製

上記シアントナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の場

1) 予備分散マゼンタ色材の調製

ポリエステル樹脂 (a)

70 部

(ピスフェノール A のエチレンオキサイド付加物 - テレフタル酸 :

Tg : 65 °C, Mn : 3.500, Mw : 10,000)

C. I. ピグメント・レッド 57 : 1 のウエット

30 部

ケーキ (風料の平均長径 : 0.11 μm)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 100 °C で 30 分間色

材予備分散処理を行い、予備分散マゼンタ色材 (f) を

【 0025 】 比較例 1

A. マゼンタ現像剤の製造

得た。（フラッシング処理工程）

2) マゼンタトナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)	83.3部
予備分散マゼンタ色材 (f)	16.7部

上記成分を用いた以外は、実施例 1 におけるマゼンタトナーの場合と同様にしてマゼンタトナーを調製した。

3) 現像剤の調製

上記マゼンタトナーを用いた以外は、実施例 1 におけるマゼンタ現像剤の場合と同様にしてマゼンタ現像剤を調製した。

B. イエロー現像剤の製造

加圧ニーダー中で有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキの水と置き換える樹脂を、前記ポリエステル樹脂 (a) (ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物 - テレフタル酸 : T_g : 65°C, M_n :

1) マゼンタトナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)	95部
C. I. ピグメント・レッド 57 : 1 (乾燥後、粉碎した色材、 顔料の平均長径 : 1.0 μ m)	5部

上記成分をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力分級で分級して、平均粒径 9 μ m のトナー粒子を得た。

2) 現像剤の調製

1) イエロートナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)	95部
C. I. ピグメント・イエロー 17 (乾燥後、粉碎した色材、 顔料の平均長径 : 1.0 μ m)	5部

上記成分をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力分級で分級して、平均粒径 9 μ m のトナー粒子を得た。

C. シアン現像剤の製造

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)	95部
C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3 (乾燥後、粉碎した色材、 顔料の平均長径 : 2.0 μ m)	5部

上記成分をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力分級で分級して、平均粒径 9 μ m のトナー粒子を得た。

2) 現像剤の調製

上記トナー粒子を用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてシアン現像剤を調製した。

【0027】比較例 3

A. マゼンタ現像剤の製造

1) トナーの調製

帶電量を他色トナー（シアン）と同じレベルに制御するために、トナー粒子 100 部に、実施例 1 で用いた第 1 の外添剤 1.2 部および第 2 の外添剤 0.4 部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合してマゼンタトナーを調製したこと以外は、比較例 1 と同様に操作して、マゼンタトナーを調製した。

2) 現像剤の調製

3,500, M_w : 10,000) とした以外は、実施例 1 におけるイエロー現像剤の場合と同様にしてイエロー現像剤を調製した。

C. シアン現像剤の製造

加圧ニーダー中で有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキの水と置き換える樹脂を、上記ポリエステル樹脂 (a) とした以外は、実施例 1 におけるシアン現像剤の場合と同様にしてシアン現像剤を調製した。

【0026】比較例 2

A. マゼンタ現像剤の製造

上記トナー粒子を用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてマゼンタ現像剤を調製した。

B. イエロー現像剤の製造

2) 現像剤の調製

上記トナー粒子を用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてイエロー現像剤を調製した。

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)	95部
C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3 (乾燥後、粉碎した色材、 顔料の平均長径 : 2.0 μ m)	5部

上記マゼンタトナーを用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてマゼンタ現像剤を調製した。

B. イエロー現像剤の製造

1) トナーの調製

帶電量を他色トナー（シアン）と同じレベルに制御するために、トナー粒子 100 部に、実施例 1 で用いた第 1 の外添剤 1.2 部および第 2 の外添剤 0.4 部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合してイエロートナーを調製したこと以外は、比較例 1 と同様に操作して、イエロートナーを調製した。

2) 現像剤の調製

上記イエロートナーを用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてイエロー現像剤を調製した。

C. シアン現像剤の製造

1) トナーの調製

50 比較例 1 と同様にしてシアントナーを調製した。

2) 現像剤の調製

上記シアントナーを用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてシアン現像剤を製造した。

【0028】実施例 1 および比較例 1 ~ 3 で製造した 3 色のカラー現像剤を、FX フルカラー複写機 (Aco) に

お (富士ゼロックス社製) において使用し、現像、定着を行ってカラーコピーを作製し、その特性を調査して評価を行った。その評価結果を表 1 に示す。

【0029】

【表 1】

	トナー組成例			外添剤(%)		特性						総合評価
	着色樹脂	有機顔料	導電粉	チタニア	シリカ	帶電量	着色力	透明性	粉体特性	転写性	クリンケニ性	
実施例 1												
マゼンタ	92	5	3	0.8	0.8	22	○	○	○	○	○	○
イエロー	92	5	3	0.8	0.8	21	○	○	○	○	○	○
シアン	92	5	3	0.8	0.8	20	○	○	○	○	○	○
比較例 1												
マゼンタ	95	5	—	0.8	0.8	30	△	○	×	×	×	×
イエロー	95	5	—	0.8	0.8	25	△	○	△	△	△	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	20	○	○	△	△	△	×
比較例 2												
マゼンタ	95	5	—	0.8	0.8	18	×	×	○	○	○	×
イエロー	95	5	—	0.8	0.8	30	×	×	○	○	○	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	35	×	×	○	○	○	×
比較例 3												
マゼンタ	95	5	—	1.2	0.4	22	○	○	×	×	×	×
イエロー	95	5	—	1.0	0.6	20	○	○	△	△	△	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	20	○	○	△	△	△	×

注) 帯電量の単位: $\mu\text{C/g}$

【0030】実施例 2

A. マゼンタ現像剤の製造

1) 帯電制御剤予備混練樹脂の調製

ポリエスチル樹脂 (a)

97 部

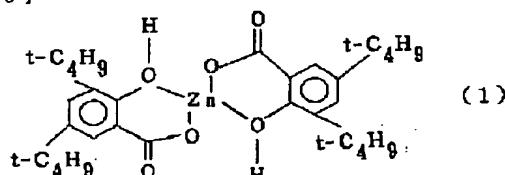
(ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物 - テレフタル酸 :

Tg : 65°C, Mn : 3, 500, Mw : 10, 000)

下記式 (1) で示される帶電制御剤 (g)

3 部

【化 3】



上記成分を混合し、加圧加熱ニーダー中で 100°C で 10 分間混合して前処理を行い、帶電制御剤予備混練樹脂 40 (h) を得た。

2) 予備分散マゼンタ色材の調製

帶電制御剤予備混練樹脂 (h)

70 部

C. I. ピグメント・レッド 57 : 1 のウエット

30 部

ケーキ (顔料の平均長径: 0.11 μm)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 100°C で 30 分間色

材予備分散処理を行い、予備分散マゼンタ色材 (i) を

50

3) マゼンタトナーの調製

ポリエスチル樹脂 (a) (上記と同一)

予備分散マゼンタ色材 (i)

上記成分をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力分級で分級して、平均粒径 9 μm のトナー粒子を得た。一方、平均粒径 15 nm の結晶質チタニア 100 部にオルトカプリン酸メチル 10 部を加えてメタノール中で 30 分間攪拌し、濾過、乾燥した後、ビンミルで解碎して、第 1 の外添剤を得た。また、平均粒径 40 nm の乾式シリカにヘキサメチルジシラザン 15 部を加えて処理して、第 2 の外添剤を得た。

【0031】上記トナー粒子 100 部に第 1 の外添剤 0.8 部および第 2 の外添剤 0.8 部を添加し、ヘンセルミキサーで混合してマゼンタトナーを調製した。粒径 80 μm の Cu - Zn フェライト 100 部にアーミノプロビルトリエトキシラン 0.1 部のメタノール溶液を添加し、ニーダーで混合した後、メタノールを蒸発

1) 予備分散イエロー色材の調製

帶電制御剤予備混練樹脂 (h)

C. I. ピグメント・イエロー 17 のウエット

ケーキ (顔料の平均長径: 0.10 μm)

70 部

30 部

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 100 °C で 30 分間色材予備分散処理を行い、予備分散イエロー色材 (j) を

2) イエロートナーの調製

ポリエスチル樹脂 (a) (上記と同一)

予備分散イエロー色材 (j)

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてイエロートナーを調製した。

3) 現像剤の調製

1) 予備分散シアン色材の調製

帶電制御剤予備混練樹脂 (h)

C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3 のウエット

ケーキ (顔料の平均長径: 0.11 μm)

83. 3 部

16. 7 部

上記イエロートナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の場合と同様にしてイエロー現像剤を調製した。

【0033】C. シアン現像剤の調製

2) シアントナーの調製

ポリエスチル樹脂 (a) (上記と同一)

予備分散シアン色材 (k)

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてシアントナーを調製した。

3) 現像剤の調製

上記シアントナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の場

1) 帯電制御剤予備混練樹脂の調製

ポリエスチル樹脂 (a)

(ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物 - テレフタル酸 :

Tg : 65 °C, Mn : 3,500, Mw : 10,000)

下記式 (2) で示される帶電制御剤 (m)

70 部

30 部

(除く水分)

合と同様にしてシアン現像剤を調製した。

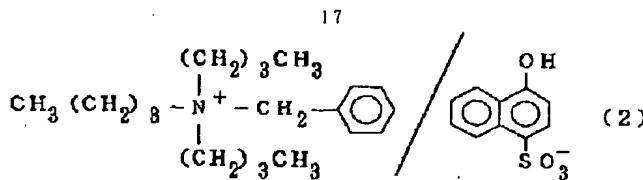
40 【0034】実施例 3

A. マゼンタ現像剤の調製

1) 帯電制御剤予備混練樹脂の調製

ポリエスチル樹脂 (a)

97 部



上記成分を混合し、加圧加熱ニーダー中で100℃で10分間混合して前処理を行い、帯電制御剤予備混練樹脂(n)を得た。

2) 予備分散マゼンタ色材の調製

帯電制御剤予備混練樹脂(n)	70部
C. I. ピグメント・レッド57:1のウエット	30部
ケーキ(顔料の平均長径: 0.11μm)	(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で100℃で30分間色10を得た。(フラッシング処理工程)

材予備分散処理を行い、予備分散マゼンタ色材(p)を得た。

3) マゼンタトナーの調製

ポリエスチル樹脂(a)(上記と同一)	83.3部
予備分散マゼンタ色材(p)	16.7部

上記成分をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力分級で分級して、平均粒径9μmのトナー粒子を得た。このトナー粒子を用い、上記実施例2の場合と同様の外添剤を混合してマゼンタトナーを調製した。

1) 予備分散イエロー色材の調製

帯電制御剤予備混練樹脂(n)	70部
C. I. ピグメント・イエロー17のウエット	30部
ケーキ(顔料の平均長径: 0.10μm)	(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で100℃で30分間色10を得た。(フラッシング処理工程)

材予備分散処理を行い、予備分散イエロー色材(q)を得た。

2) イエロートナーの調製

ポリエスチル樹脂(a)(上記と同一)	83.3部
予備分散イエロー色材(q)	16.7部

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてイエロートナーを調製した。

上記イエロートナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の30場合と同様にしてイエロー現像剤を調製した。

【0035】B. イエロー現像剤の製造

1) 予備分散シアン色材の調製

帯電制御剤予備混練樹脂(n)	70部
C. I. ピグメント・ブルー15:3のウエット	30部
ケーキ(顔料の平均長径: 0.11μm)	(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で100℃で30分間色10を得た。

(フラッシング処理工程)

材予備分散処理を行い、予備分散シアン色材(r)を得た。

2) シアントナーの調製

ポリエスチル樹脂(a)(上記と同一)	83.3部
予備分散シアン色材(r)	16.7部

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてシアントナーを調製した。

r: 富士ゼロックス社製)において使用し、現像、定着を行ってカラーコピーを作製し、その特性を調査して評価を行った。その評価結果を比較例1~3の結果と共に表2に示す。

【0038】

【表2】

上記シアントナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の場合と同様にしてシアン現像剤を調製した。

【0037】実施例2および実施例3で製造した3色のカラー現像剤を、FXフルカラー複写機(Accol)

	トナー組成(%)			外添剤(%)		特性					総合判定
	結着樹脂	有機顔料	帶電制御剤	チタニア	シリカ	帶電量	着色力	透明性	粉体特性	転写性	
実施例2											
マゼンタ	94	5	1	0.8	0.8	22	○	○	○	○	○
イエロー	94	5	1	0.8	0.8	21	○	○	○	○	○
シアン	94	5	1	0.8	0.8	20	○	○	○	○	○
実施例3											
マゼンタ	94	5	1	0.8	0.8	19	○	○	○	○	○
イエロー	94	5	1	0.8	0.8	18	○	○	○	○	○
シアン	94	5	1	0.8	0.8	18	○	○	○	○	○
比較例1											
マゼンタ	95	5	—	0.8	0.8	30	△	○	×	×	×
イエロー	95	5	—	0.8	0.8	25	△	○	△	△	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	20	○	○	△	△	×
比較例2											
マゼンタ	95	5	—	0.8	0.8	18	×	×	○	○	×
イエロー	95	5	—	0.8	0.8	30	×	×	○	○	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	35	×	×	○	○	×
比較例3											
マゼンタ	95	5	—	1.2	0.4	22	○	○	×	×	×
イエロー	95	5	—	1.0	0.6	20	○	○	△	△	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	20	○	○	△	△	×

注) 帯電量の単位: $\mu\text{C/g}$

【0039】

【発明の効果】本発明の電子写真用カラー現像剤におけるカラートナーは、導電粉または帯電制御剤が分散された樹脂を用いて、いわゆるフラッシング法と称される方法を利用することによって製造されるから、有機顔料結晶の近傍に導電粉または帯電制御剤が密に分散され、さらに有機顔料結晶が、一次分散粒子化されているため、有機顔料の含有量を低減させることができる。したがって、本発明の電子写真用カラー現像剤においては、トナ

ー粒子表面に有機顔料が露出したことによる帯電性への影響を低減することができ、外添剤組成やキャリア種類を変えることなく、各色トナーの帯電量の色間差を解消することができる。同時に、粉体特性、色特性、透明性（オーバーヘッドプロジェクター適用性）、転写性、クリーニング性、帯電の維持性等、カラートナーとして必要な諸特性について、初期は勿論のこと、長期にわたり、各色カラートナー間の差をなくすことが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 石原 由架

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
ゼロックス株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-026673
(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 9/09
G03G 9/08

(21)Application number : 06-036396 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD
(22)Date of filing : 10.02.1994 (72)Inventor : YAMAMURO TAKASHI
ICHIMURA MASANORI
TAKE MICHIO
ISHIHARA YUKA

(30)Priority
Priority number : 05299145 Priority date : 05.11.1993 Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC COLOR DEVELOPER AND PRODUCTION OF COLOR TONER THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrophotographic color developer in which the difference of the charge amt. among colors of color toners is decreased and a multicolored image having good transfer property, cleaning property and charge holding property can be formed, and to provide the production method of the color toner used for that.
CONSTITUTION: This electrophotographic color developer consists of color toners of plural colors each containing at least a binder resin and an org. pigment. Each color toner is produced by preparing a water-base slurry or a wet cake containing org. pigment grains of · 0.15 μ m average major axial length, adding a resin in which a conductive powder or a charge controlling agent is preliminarily dispersed so as to exchange the water content in the water-based slurry or the wet cake with the resin, melting and kneading the obtd. color resin compsn. in which the conductive powder or the charge controlling agent and the org. pigment grains are dispersed with a binder resin, and then pulverizing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]